

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ

(chapitre II du Traité de coopération en matière de brevets)

REC'D 21 NOV 2005

WIPO

PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)

| | | | |
|---|--|---|-----------------------------|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire | POUR SUITE À DONNER | | voir formulaire PCT/PEA/416 |
| Demande Internationale No. PCT/FR2004/002098 | Date du dépôt International (<i>jour/mois/année</i>) 06.08.2004 | Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 08.08.2003 | |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C04B22/06 | | | |
| Déposant CHRYSO S.A.S. et al. | | | |

1. Le présent rapport est le rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international en vertu de l'article 35 et transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
3. Ce rapport est accompagné d'ANNEXES, qui comprennent :
 - a. un total de (*envoyées au déposant et au Bureau international*) 8 feuilles, définies comme suit :
 - les feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou des feuilles contenant des rectifications autorisées par la présente administration (voir la règle 70.16 et l'instruction administrative 607).
 - des feuilles qui remplacent des feuilles précédentes, mais dont la présente administration considère qu'elles contiennent une modification qui va au-delà de l'exposé de l'invention qui figure dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée, comme il est indiqué au point 4 du cadre n° I et dans le cadre supplémentaire.
 - b. (*envoyées au Bureau International seulement*) un total de (préciser le type et le nombre de support(s) électronique(s)), qui contiennent un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, déposés sous forme déchiffrable par ordinateur seulement, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences (voir l'instruction administrative 802).

4. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- Cadre n° I Base de l'opinion
- Cadre n° II Priorité
- Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Cadre n° VI Certains documents cités
- Cadre n° VII Irrégularités dans la demande internationale
- Cadre n° VIII Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|--|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 28.02.2005 | Date d'achèvement du présent rapport 18.11.2005 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Gattinger, I N° de téléphone +49 89 2399-6097 |



RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ

Demande internationale n°
PCT/FR2004/002098

Case No. I Base du rapport

1. En ce qui concerne la **langue**, le présent rapport est établi sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.
 - Le présent rapport est établi sur la base de traductions réalisées à partir de la langue d'origine dans la langue suivante, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de :
 - la recherche internationale (selon les règles 12.3 et 23.1.b))
 - la publication de la demande internationale (selon la règle 12.4)
 - l'examen préliminaire international (selon la règle 55.2 ou 55.3)
 2. En ce qui concerne les **éléments*** de la demande internationale, le présent rapport est établi sur la base des éléments suivants (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport.*) :

Description, Pages

4-21 telles qu'initiallement déposées
1-3 reçue(s) le 13.05.2005 avec télécopie

Revendications, No.

1-18 reçue(s) le 13.05.2005 avec télécopie

Dessins, Feuilles

telles qu'initiallement déposées

- En ce qui concerne un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, voir le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences.
 - 3. Les modifications ont entraîné l'annulation :
 - de la description, pages
 - des revendications, nos
 - des dessins, feuilles/fig.
 - du listage de la ou des séquences (*préciser*) :
 - d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences (*préciser*) :
 - 4. Le présent rapport a été établi abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire (règle 70.2.c)).
 - de la description, pages
 - des revendications, nos
 - des dessins, feuilles/fig.
 - du listage de la ou des séquences (*préciser*) :
 - d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences (*préciser*) :

* Si le cas visé au point 4 s'applique, certaines ou toutes ces feuilles peuvent être revêtues de la mention "remplacé".

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ**

Demande internationale n°
PCT/FR2004/002098

Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | | | |
|--|------|----------------|-------|
| Nouveauté | Oui: | Revendications | 1-16 |
| | Non: | Revendications | 17,18 |
| Activité inventive | Oui: | Revendications | 1-16 |
| | Non: | Revendications | |
| Possibilité d'application industrielle | Oui: | Revendications | 1-18 |
| | Non: | Revendications | |

2. Citations et explications (règle 70.7) :

voir feuille séparée

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ
(FEUILLE SÉPARÉE)**

Demande internationale n°
PCT/FR2004/002098

Concernant le point I

Base de l'opinion

Les modifications introduites avec la lettre du 13.05.2005 accomplissent la demande de l'article 34(2) b) PCT. Par conséquent les revendications modifiées forment la base pour le rapport présent.

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence au document suivant:

D1: WO 91/15435 A (AALBORG PORTLAND A/S) 17 octobre 1991 .

2. La présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 33(1) PCT, l'objet des revendications 17 et 18 n'étant pas conforme au critère de nouveauté défini par l'article 33(2) PCT.

Le document D1 décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document):

Un procédé dans lequel un sel de manganèse en forme de l' hydroxyde (page 3; lignes 13 à 19) en combinaison avec un sel organique comme un sulfonate de naphtalène (page 3; lignes 20 à 27) est utilisée en solution concentrée ou poudre pour réduire la teneur en chrome VI du ciment. Parce que le sulfonate de naphtalène tombe dans la définition d'un agent de stabilisation hydrosoluble et le béton finale a une teneur de chrome VI résiduel sous 2 ppm, l'objet des revendications 17 et 18 n'est donc pas nouveau en dépit de la forme physique dans laquelle le réducteur est ajouté au ciment ou à la mélange fraîche.

3. Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1, 15 et 16, décrit la mise en œuvre d'une solution concentrée d'un sel de manganèse en combinaison avec un sulfonate de naphtalène

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ
(FEUILLE SÉPARÉE)**

Demande internationale n°
PCT/FR2004/002098

de manière à réduire la teneur de chrome VI du ciment à une valeur inférieure à 2 ppm.

Par conséquent, l'objet des revendications 1, 15 et 16 diffère de D1 en ce que D1 ne décrit pas l'ajustage à un pH supérieur à 2 pour obtenir une suspension aqueuse. L'objet des revendications 1, 15 et 16 est donc nouveau (article 33(2) PCT).

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme préparer un réducteur de chrome VI dans un forme d'emploi stable et en particulier moins corrosif.

La solution de ce problème proposée dans des revendication 1, 15 et 16 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive (article 33(3) PCT), et ce pour les raisons suivantes :

En traitement des sels d'étain, de fer et/ou de manganèse avec un agent alcalin on peut préparer des suspensions aqueuses, lesquelles - quand stabilisées au moyen d'un agent de stabilisation - forment des réducteurs stable, facile à employer et moins corrosif en comparaison avec des solutions concentrées.

Les revendications 2 à 14 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

REVENDICATIONS

1. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition sélectionné et/ou d'étain, dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur à celui du couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ (-0,12 V) ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain rapporté à la quantité d'eau et en ce qu'elle est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble.
- 15 2. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend préférentiellement de 5 à 70 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain rapporté à la quantité d'eau, et plus préférentiellement de 10 à 60% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain rapporté à la quantité d'eau.
- 25 3. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les hydroxydes des éléments de transition sont choisis dans le groupe formé par l'hydroxyde de fer et l'hydroxyde de manganèse, pris seul ou en mélange.
- 30 4. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon l'une quelconque des revendications antérieures, caractérisée en ce que l'agent de stabilisation hydrosoluble est un agent dispersant de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.
- 35 5. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 4,

caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi dans le groupe constitué par les polynaphtalène sulfonates, les polyoxyalkylène di-phosphonates et les polycarboxylates polyoxyalkylène.

5

6. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les polynaphtalène sulfonates de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.

10

7. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les copolymères de type polycarboxylique obtenus par polymérisation d'un monomère de monoester de polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène avec au moins un monomère choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés et les acides dicarboxyliques insaturés.

15

8. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyoxyalkylène polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène.

20

9. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les polyoxyalkylène di-phosphonates, et préférentiellement les polyoxyéthylène di-phosphonates.

25

30 10. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent d'ajustement de la viscosité de ladite suspension.

11. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est choisi parmi les polymères hydrosolubles de masse molaire supérieure à 10^6 g/mol.
12. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est choisi dans le groupe constitué par les gommes xanthane, welan, caroube, guar, les celluloses et leurs dérivés.
13. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est un polymère hydrosoluble de masse molaire supérieure à 10^6 g/mol choisi parmi les polyéthylènes, les polyacrylates et leurs dérivés.
14. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH exactement compris entre 2 et 11, bornes exclues.
15. Utilisation de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinées à réduire la teneur en chrome VI du ciment selon la revendication 1 pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.
16. Procédé de traitement des ciments, caractérisée en ce qu'on introduit après l'étape de calcination du clinker lors du procédé de préparation du ciment une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, telle que

définie dans la revendication 1 pour réduire la teneur en chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm et obtenir des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

5

17. Utilisation de ciment obtenu par le procédé de traitement des ciments selon la revendication 11 et dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm pour préparer une composition de béton comprenant du ciment traité, de l'eau et les composants usuels.

10

18. Compositions de bétons comprenant du ciment, de l'eau et les composants usuels caractérisées en ce que l'on ajoute au moment du mélange des différents composants une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain, de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, telle que définie dans la revendication 1 en quantité suffisante pour réduire la teneur en chrome VI soluble à une valeur au plus égale à 2 ppm de Cr(VI).

15

20

Suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain, destinée à la réduction de chrome dans le ciment

5 L'invention concerne une suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur à celui du couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ (-0.12 V) ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, et contenant moins de 0.02% d'ions solubles d'au
10 moins un élément de transition et/ou d'étain en solution, suspension destinée à réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm.

15 L'invention concerne plus particulièrement une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un potentiel d'oxydo-réduction de -0.96 V, d'hydroxyde de fer ayant un potentiel d'oxydo-réduction de -0.56 V, d'hydroxyde de manganèse ayant un potentiel d'oxydo-réduction de -0.4 V, mis en œuvre seul ou en mélange, ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues,
20 destinée à réduire la teneur de chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, suspension qui est stabilisée au moyen d'un agent de stabilisation.

25 L'invention concerne aussi l'utilisation de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinées à réduire la teneur de chrome VI du ciment lors du procédé de préparation du ciment pour former un ciment traité dont la teneur en chrome VI a une valeur au plus égale à 2 ppm.

30 L'invention concerne enfin un procédé de traitement des ciments pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm.

35 Il est connu que les ciments contiennent des composés de chrome qui, lorsque les ciments sont mélangés avec de l'eau, se présentent sous la forme de chrome VI dissous dans l'eau. Or, le chrome VI soluble dans l'eau des ciments peut être à l'origine

- de réactions allergiques pour les personnes qui sont en contact avec des produits contenant des composés hydrosolubles de chrome hexavalents. Le chrome est même suspecté cancérogène pour l'homme. Ainsi, les travailleurs du domaine de la construction 5 amenés à avoir la peau, en général les mains et les bras, en contact régulier avec des mélanges de ciment et d'eau peuvent être susceptibles de contracter un eczéma de contact dû à la teneur trop élevée en chrome VI des ciments.
- 10 Il existe dans l'état de la technique des systèmes destinés à réduire les composés hydrosolubles de chrome hexavalents dans les ciments. Il est connu par exemple que l'addition de sulfate ferreux réduit la teneur en chrome dissous dans un mélange ciment-eau. Le sulfate ferreux peut être par exemple ajouté 15 pendant la préparation de mélanges contenant du ciment ou pendant la fabrication du ciment. Le sulfate de fer (II) réduit le Cr⁶⁺ en Cr³⁺ qui a une faible solubilité dans les mélanges ciment-eau. Ainsi, la réaction entre les ions Fe²⁺ et Cr⁶⁺ a lieu en milieu aqueux, c'est-à-dire lorsque l'eau est ajoutée au 20 ciment contenant du sulfate de fer(II).

Depuis les années 1970, le cimentier effectue un traitement au sulfate ferreux notamment lors de l'étape de broyage afin de réduire la teneur en chrome VI dans les ciments et combattre 25 ainsi les risques d'eczéma pouvant être contracté par les travailleurs du domaine de la construction en contact régulier avec des mélanges de ciment-eau. Toutefois, ce traitement au sulfate ferreux des ciments permettant de réduire la teneur en chrome VI des ciments traités s'avère peu efficace et présente 30 de nombreux inconvénients.

En effet, il s'avère nécessaire dans la pratique d'utiliser du sulfate de fer sous forme de poudre afin d'obtenir une réduction du chrome (VI) en Chrome (III) avec des ions de fer (II). Or, 35 l'oxygène de l'air peut convertir le fer (II) en fer (III). De ce fait, une attention particulière ainsi que des conditions particulières de mises en œuvre se révèlent indispensables.

D'autres voies de réduction du chrome (VI) ont été développées, comme par exemple la réduction du chrome (VI) par des systèmes organiques tels que des aldéhydes, des composés hétérocycliques tels que, par exemple, la pyridine. Mais l'utilisation de ces 5 systèmes organiques dans la pratique s'est révélée inadaptée pour des raisons économiques liées notamment à la faible stabilité de ces systèmes organiques dans les préparations de ciment ou encore aux quantités à utiliser. Il est par ailleurs connu dans l'état de la technique qu'une solution d'ions 10 solubles Sn²⁺ permet de réduire le Chrome VI.

Il n'existe donc pas dans l'état de la technique de suspension aqueuse à base d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, 15 bornes exclues, capable de réduire la teneur en chrome VI du ciment, remplissant cumulativement les conditions suivantes :
- une grande stabilité, même en suspension concentrée,
- une viscosité des suspensions constante dans le temps et qui reste faible,
20 - une viscosité en solution concentrée suffisamment faible de façon à faciliter leur emploi,
- un conditionnement à un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour faciliter les stockages, les transports et les conditions de mise en œuvre.

25 De façon surprenante, il a été trouvé qu'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain, en particulier d'hydroxyde d'étain et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse ayant un pH compris entre 2 et 30 11, bornes exclues, réduit la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2ppm et se caractérise en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain, en particulier d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde 35 de manganèse par rapport à la quantité d'eau, hydroxyde mis en œuvre seul ou en mélange et en ce qu'elle est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble.

ABREGE

L'invention concerne une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition sélectionné et/ou d'étain, dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur à celui du couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ (-0.12 V) ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, qui se caractérise en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition et/ou d'étain rapporté à la quantité d'eau et en ce qu'elle est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble.

Cette suspension permet de réduire la teneur de chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm.